

The translation of Examples of JP Kokai Hei-11-100270 is shown below.

【0052】

Examples

5 The result of the experiments will be described in more detailed hereinafter.

Aluminum nitride sintered bodies in Examples and Comparative Examples shown in Tables 1 to 4 were produced. As a material powder, aluminum nitride powder obtained by  
10 reducing nitriding method was used. Then nitrate of yttrium was dissolved in isopropyl alcohol to produce an additive solution. The solution was mixed with aluminum nitride material powder using a pot mil. The mixed ratio of yttria in terms of the value converted to  $Y_2O_3$  is shown in  
15 Table 1 and 3.

【0053】

The material powder was then uniaxially pressed with  $200\text{kgf/cm}^2$  pressure to produce a discal formed body of 200mm in diameter. The discal formed body was then taken in  
20 a hot press mold and sealed. The temperature was raised with  $300^\circ\text{C}/\text{hour}$  raising velocity, and at the same time, the body was decompressed at the temperature range between the room temperature and  $1000^\circ\text{C}$ . After the temperature reached  $1000^\circ\text{C}$ , nitrogen gas was introduced at the pressure of  
25  $2.5\text{kgf/cm}^2$  and the pressure was raised to  $200\text{kgf/cm}^2$  stepwise. The highest temperature at the time of sintering was changed as shown in Table 1 and 3. During each retaining time, the temperature of the bodies were retained at each highest temperature, then cooled to  $1000^\circ\text{C}$  with  $300^\circ\text{C}/\text{hour}$   
30 cooling velocity prior to the cooling in the oven.

【0054】

The content of yttrium (content of Y), the total content of oxygen (content of O), and the difference between the total oxygen and the content of oxygen in terms of  $Y_2O_3$  as for  
35 thus obtained each sintered body are shown in Table 2 and 4.

【0055】

Then, the measurement of each complex was conducted for the following factors.

(Average grain size)

- 5 By the photographs taken by an electron microscope, the average value of major axes of grains were calculated. (Table 1,3)

(ESR spin number (spin/mg))

- 10 By using resonance conditional formula of ESR, the value was calculated as described above. (Table 1,3)

(g value) The value was measured as described above.

【0056】

(The volume resistivity at each of the temperature of 100°C and 500°C)

- 15 The value of the volume resistivity was measured by using a method for an insulator based on "JIS C 2141". The values were showed using the shorthed method. For example, "3.6E+13" means " $3.6 \times 10^{13}$ ". A sample in semicircle shape of  $\phi 100\text{mm}$  in diameter, 0.8mm in thickness was prepared and  
20 silver paste was applied for  $3.14\text{cm}^2$  in dimension. Then it was measured at an electric field strength of 500V/mm.

【0057】

(A main peak of cathode luminescence)

- As described above, cathode luminescence was measured. The  
25 obtained position of the main peak is exhibited. (Table 2,4)  
(Brightness and chromaticness)

Brightness was measured according to JIS Z 8721. Color was visually observed. (Table 2,4)

**Aluminum nitride sintered body, electronic functional material, and electrostatic chuck**

Patent Number: ☐ [EP0905106](#), [A3](#), [B1](#)  
Publication date: 1999-03-31  
Inventor(s): ARAKI KIYOSHI (JP); KATSUDA YUJI (JP); OHASHI TSUNEAKI (JP)  
Applicant(s): NGK INSULATORS LTD (JP)  
Requested Patent: ☐ [JP11100270](#)  
Application Number: EP19980307848 19980928  
Priority Number(s): JP19970263329 19970929  
IPC Classification: C04B35/581; H01L21/68  
EC Classification: [C04B35/581](#), [H01L21/68E](#)  
Equivalents: DE69801626D, DE69801626T, ☐ [US5998321](#)

---

**Abstract**

---

An aluminum nitride sintered body comprising aluminum nitride crystal grains, in which the grains have a content of a rare earth element (a conversion content as an oxide thereof) of 0.05-0.5% by weight, an average grain size of not more than 3  $\mu$ m, and a spin amount per unit mg of aluminum obtained from a spectrum as measured by an electron spin resonance method of not more than  $5 \times 10^{12}$  spins/mg. The aluminum nitride sintered body is used in an electronic functional material and an electrostatic

chuck. It has relatively small temperature dependence of its resistivity. 

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-100270

(43)公開日 平成11年(1999)4月13日

(51)Int.Cl.

識別記号

FI

C04B 35/581

C04B 35/58

104

B

// H01L 21/68

H01L 21/68

R

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全9頁)

(21)出願番号 特願平9-263329

(22)出願日 平成9年(1997)9月29日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 勝田 祐司

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 新木 清

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 大橋 玄章

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54)【発明の名称】窒化アルミニウム焼結体、電子機能材料および静電チャック

(57)【要約】

【課題】従来よりも広い温度範囲で体積抵抗率の変化が少ない新規な窒化アルミニウム焼結体を提供する。

【解決手段】窒化アルミニウム結晶粒子を含有する窒化アルミニウム焼結体であつて、希土類元素の含有量(酸化物への換算値)が0.05重量%以上、0.5重量%以下であり、窒化アルミニウム結晶粒子の平均粒径が3 $\mu$ m以下であり、電子スピン共鳴法によるスペクトルから得られたアルミニウムの単位mg当たりのスピン数が $5 \times 10^{17}$  spin/mg以下である。好ましくは、窒化アルミニウム焼結体の100℃～500℃までの体積抵抗率が $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12}$ であり、電子スピン共鳴法によるスペクトルのアルミニウムの不対電子のg値が2.0001以上、2.0009以下である。

# 請求の範囲

【請求項1】窒化アルミニウム結晶粒子を含有する窒化アルミニウム焼結体であって、希土類元素の含有量（酸化物への換算値）が0.05重量%以上、0.5重量%以下であり、前記窒化アルミニウム結晶粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であり、電子スピン共鳴法によるスペクトルから得られたアルミニウムの単位 $\text{mg}$ 当たりのスピン数が $5 \times 10^{17} \text{ spin/mg}$ 以下であることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。

【請求項2】前記窒化アルミニウム焼結体の $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の体積抵抗率が $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする、請求項1記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項3】前記窒化アルミニウム焼結体の $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ までの体積抵抗率が $5 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする、請求項2記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項4】電子スピン共鳴法によるスペクトルのアルミニウムの不対電子の $g$ 値が2.0001以上、2.0009以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項5】希土類元素を除く金属不純物量が500ppm以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項6】前記窒化アルミニウム焼結体中の全酸素量と、希土類元素を酸化物換算した場合の換算酸素量との差が1.0重量%以下であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項7】カソードルミネッセンスによるスペクトルにおいて、 $350\text{nm} \sim 370\text{nm}$ の波長領域に主要ピークを有していることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項8】JIS Z 8721に規定する明度がN4以下であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項9】請求項1～8のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体からなる基材を備えていることを特徴とする、電子機能材料。

【請求項10】半導体を吸着し、保持するための吸着面を備えた静電チャックであって、請求項1～8のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体からなる基体と、この基体中に埋設された面状の電極と、この面状の電極に対して直流電力を供給するための電源とを備えていることを特徴とする、静電チャック。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、体積抵抗率の温度依存性が比較的小さい窒化アルミニウム焼結体、およびこれを利用した電子機能材料ないし静電チャックに関する

ものである。

### 【0002】

【従来の技術】現在、半導体ウエハーの搬送、露光、CVD、スパッタリング等の成膜プロセス、微細加工、洗浄、エッチング、ダイシング等の工程において、半導体ウエハーを吸着し、保持するために、静電チャックが使用されている。こうした静電チャックの基体として、緻密質セラミックスが注目されている。特に半導体製造装置においては、エッチングガスやクリーニングガスとして、 $\text{ClF}_3$ 等のハロゲン系腐食性ガスを多用する。緻密な窒化アルミニウムは、前記のようなハロゲン系腐食性ガスに対して高い耐食性を備えている。また、窒化アルミニウムは、高熱伝導性材料として知られており、また、耐熱衝撃性も高いことが知られている。従って、半導体製造装置用の静電チャックの基体を窒化アルミニウム焼結体によって形成することが好適であると考えられる。

### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般に、窒化アルミニウムを静電チャックの基材として使用した場合、動作温度における体積固有抵抗率が $10^1 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内にあることが好ましい。しかしながら、窒化アルミニウムの体積固有抵抗率は、室温から $600^\circ\text{C}$ までで、例えば $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下まで著しく低下するために、こうした広い温度範囲では、静電チャックとしての安定した動作が不可能であった。このため使用温度が、例えば $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲内に制限されていた。

【0004】本発明の課題は、窒化アルミニウム焼結体において、従来よりも広い温度範囲で体積抵抗率の変化が少ない新規な材料を提供することである。

【0005】また、本発明の課題は、前記のような体積抵抗率の温度依存性が小さい窒化アルミニウム焼結体であって、金属不純物の含有量が少なく、半導体汚染を引き起こさないような組成を有する窒化アルミニウム焼結体を提供することである。

### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、窒化アルミニウム結晶粒子を含有する窒化アルミニウム焼結体であって、希土類元素の含有量（酸化物への換算値）が0.05重量%以上、0.5重量%以下であり、窒化アルミニウム結晶粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であり、電子スピン共鳴法によるスペクトルから得られたアルミニウムの単位 $\text{mg}$ 当たりのスピン数が $5 \times 10^{17} \text{ spin/mg}$ 以下であることを特徴とする。

【0007】本発明者は、希土類元素の含有量（酸化物への換算値）が0.05重量%以上、0.5重量%以下となるような特定の組成の原料を使用し、これをホットプレス法等の加圧法によって、十分に焼結が進行して相対密度が大きくなる一方、できるだけ低い温度領域で焼

結させることを試み、これによって焼結体にどのような変化が現れるのかを確認した。この結果、特に窒化アルミニウム結晶粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下にとどまる条件で、かつ電子スピン共鳴法によるスペクトルから得られたアルミニウムの単位 $\text{mg}$ 当たりのスピンの数が $5 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ 以下となるように制御することによって、窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率の温度変化が著しく減少し、特に $100^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$ の温度範囲等において体積抵抗率の変化が従来よりも著しく減少した焼結体を得ることに成功した。

【0008】こうした窒化アルミニウム焼結体は、ホットプレス焼結法によって製造可能であり、かつ希土類元素以外の金属不純物量を極めて少量に制御した場合も、ホットプレス法で製造できることから、半導体汚染も著しく抑制できるものであった。

【0009】こうした顕著な作用効果が得られた理由は明らかではない。基本的な考え方として、窒化アルミニウム焼結体の抵抗は、窒化アルミニウム結晶粒子の抵抗と、粒界の抵抗とを、直列および並列に接続している回路の抵抗値として、算出される。本発明者は、高純度の窒化アルミニウム粒子を使用し、これに少量の希土類元素化合物を添加し、ホットプレス法等の高い圧力を適用する方法によって、焼結体の緻密化を促進した。

【0010】この際、希土類元素の化合物の配合量が $0.5$ 重量%よりも大きいと、原料粒子中に存在する酸素が、焼成の過程で粒子の外部へと向かって拡散する。これに対して、本発明では、希土類元素化合物の配合量を少量に調整し、かつ焼結時に高圧を加えることによって、窒化アルミニウム結晶粒子中に酸素が固溶した状態で残留する。この結晶粒子中の酸素は、 $\text{AlN}$ の窒素原子を置換し、バンドギャップ内にドナー準位を形成し、粒子内の電子伝導性の向上をもたらす。つまり、本発明においては、希土類元素化合物の配合量を調整し、焼結時の圧力を大きくすることによって、加圧焼結後の粒子内に残留する酸素の量を制御し、酸素を、各結晶粒子の内部抵抗を減少させるためのドナーとして残留させている。

【0011】この観点から、希土類元素の含有量を $0.4$ 重量%以下とすることが一層好ましい。また、焼結体中の希土類元素の含有量は、均質な焼結体を得るためには、 $0.05$ 重量%以上とする。

【0012】窒化アルミニウム結晶粒子の平均粒径の下限は特にないが、一般的には $1.0\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。この平均粒径は、 $2.2-2.9\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0013】希土類元素としては、特にランタン、プラセオジウム、ネオジウム、ガドリニウム、イットリウムが好ましく、イットリウムがさらに好ましい。

【0014】本発明の窒化アルミニウム焼結体を得るためには、ホットプレス法、ホットアイソスタティック

プレス法のような加圧焼結法を採用することが必要であり、これによって焼結助剤の必要性なしに窒化アルミニウム焼結体を緻密化させることができる。

【0015】これと同時に、窒化アルミニウム結晶粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下となるレベルで粒成長を停止させることによって、本発明の窒化アルミニウム焼結体を得られる。

【0016】本発明者は、本発明の窒化アルミニウム焼結体について、結晶相内部や粒界の欠陥構造の構成を知るために、各試料について電子スピン共鳴法 (Electron spin resonance : ESR法) によるスペクトルをとった。この原理を簡単に説明する。不対電子は、磁場下では、ゼーマン効果によってエネルギー準位が分裂する。このエネルギー準位には、電子の軌道運動、近傍の原子の核磁気能率との相互作用が敏感に反応する。ESR法では、この分裂したエネルギー準位を測定することによって、不対電子を有する原子の近傍の原子および化学結合等に関する情報を知ることができる。

【0017】電子スピン共鳴法によるスペクトルから得られたアルミニウムの単位 $\text{mg}$ 当たりのスピンの数は $5 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ 以下である必要がある。このスピンの数は好ましくは、 $1 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ 以上である。

【0018】なお、スピンの測定方法は、「電子スピン共鳴」大矢 博昭、山内 淳著 (講談社刊) に記載された方法に従った。本発明者は、スピンの数が既知の $\text{TEMPO}$  (4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル) 溶液を使用して、 $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ の一本の超微細線を定量しておき、これを通してスピンの数を比較し、ピークの面積比よりスピンの数を算出した。

【0019】窒化アルミニウムにおいては、アルミニウムの不対電子の $g$ 値が、不対電子の存在している結晶場によって変化する。この $g$ 値は、理論的には自由電子では $2.0000$ であり、相対論的補正で $g=2.002316$ の値をとる。窒化アルミニウム結晶相中の $\text{Al}$ 原子、 $\text{N}$ 原子は、 $4$ 配位のウルツァイト構造を有しており、アルミニウム原子と $3$ つの窒素原子とによって $sp^3$ 混成軌道を形成している。各試料の $g$ 値から、格子欠陥中の不対電子が、どのような結晶配位に存在しているのか、どのような元素が不対電子の周辺に存在しているのかを、知ることができる。

【0020】本発明の窒化アルミニウム焼結体においては、 $g$ 値が、 $2.0001$ 以上、 $2.0009$ 以下であることが好ましい。本発明者の発見によると、焼結時の圧力が同じ場合には、焼成時の最高温度を高くするほど、 $g$ 値が低下する傾向があり、室温時の体積抵抗率が低下する傾向があった。しかし、できるだけ広い温度範囲、特に $100^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$ の広い温度範囲で体積抵抗率の変化を小さくするためには、 $g$ 値を前記の範囲に止

めることが必要である。こうした $g$ 値の変化は、窒化アルミニウム結晶粒子中に残留する酸素原子の影響によるものと考えられる。

【0021】本発明の焼結体を半導体プロセスに使用するためには、このプロセスの不純物と考えられるアルカリ金属、遷移金属を複合体に添加することは好ましくない。従って、本発明においては、高純度の原料を使用することが好ましく、具体的には、希土類元素を除く金属不純物量を500ppm以下とすることが好ましい。更には、希土類元素を除く金属不純物量を100ppm以下とすることが一層好ましく、0ppmないし検出限界以下である場合を含む。

【0022】窒化アルミニウム焼結体中の全酸素量と、希土類元素を酸化物換算した場合の換算酸素量との差は1.0重量%以下であることが好ましい。

【0023】また、本発明者は、窒化アルミニウム焼結体の電気的特性に影響を及ぼすバンドギャップ内の電子状態を評価し、本発明の焼結体の特徴を更に明らかにするために、カソードルミネッセンススペクトルを測定した。

【0024】カソードルミネッセンスは、一般には、試料に対して電子線を照射したときの試料からの反射波の一種である。励起電子が価電子帯から伝導帯へと励起されると、価電子帯に正孔が生ずる。価電子帯と正孔との間のバンドギャップに対応する発光が生ずる。これと共に、結晶内に含まれる欠陥や不純物の作用によって、伝導帯とは別に局在電子準位が生じている場合には、局在電子準位の励起電子と価電子帯の正孔との再結合に伴い、発光が生ずる。従って、カソードルミネッセンスのスペクトルからは、エネルギーバンド構造、結晶性、結晶中に含まれる欠陥や不純物について、情報を得ることができる。

【0025】本発明の焼結体について、カソードルミネッセンススペクトルを測定した結果、例えば図1に例示するように、350~370nmの波長領域に強い主要ピークを有していた。また、650~750nmの波長領域に、この主要ピークの2倍波と思われる弱いピークを検出した。

【0026】また、本発明者は、比較対象として、窒化アルミニウム粉末に5重量%のイットリア粉末を添加して焼成することによって得られた高密度の焼結体を準備し、この焼結体についてカソードルミネッセンスを測定した。この結果、約340nm、500nm、600nmにそれぞれ弱いピークが観測された。

【0027】このような発光波長の相違は、発光種(バンドギャップ内の電子準位)の相違を示している。また、発光強度の相違は、不純物による電子濃度の相違を示している。つまり、本発明の焼結体の場合には、350~370nmの波長領域に、非常に強い、シャープなピークが観測されたが、これは非常に強い新たな電子準

位の存在を示しており、特定の不純物による電子濃度が高いことを示している。

【0028】本発明の焼結体を製造するのに際して、希土類元素は、原料粉末に対して、種々の形態で添加することができる。例えば、窒化アルミニウム原料粉末中に希土類元素の単体または化合物の粉末を添加することができる。

【0029】一般には、希土類元素の酸化物が最も入手し易い。ただし、希土類元素の酸化物を使用した場合には、本発明においては、希土類の添加量が微量であるために、希土類元素の酸化物の分散が不十分であると、焼結体の全体に希土類元素が行き渡ることが困難になる。このため、焼結体の各部分の体積抵抗率等の諸特性にバラツキが生ずる原因になる。

【0030】このため、本発明においては、希土類元素の硝酸塩、硫酸塩、アルコキシド等の化合物を、これらの化合物が可溶性である適当な溶剤に溶解させて溶液を得、この溶液を窒化アルミニウム原料粉末に対して添加することができる。これによって、希土類元素の添加量が微量であっても、希土類元素が焼結体の各部分に均一に分散される。しかも、おそらくは各粒子の表面に非常に薄い層として希土類元素が分散されることから、高抵抗である希土類元素化合物が偏析しにくくなる。分散が不十分である場合、局部的に希土類含有結晶が析出することがある。

【0031】乾式プレス成形法を使用する場合には、原料粉末を乾燥する方法としては、スプレードライ法を提案できる。これは、微量添加物である希土類化合物の瞬間乾燥法として特に好適である。

【0032】また、テープ成形法を使用することができる。この場合には、希土類元素の硝酸塩、硫酸塩、アルコキシド等の化合物を溶解させて得た溶液を、通常のテープ成形工程の中に添加剤として添加すれば良い。添加量も微量であるので、成形性、脱脂性には影響しない。

【0033】調合工程においては、溶剤中に窒化アルミニウム原料粉末を分散させ、この中に希土類元素化合物を、前記した酸化物粉末や溶液の形で添加することができる。混合を行う際には、単純な攪拌によっても可能であるが、前記原料粉末中の凝集物を解砕する必要がある場合には、ポットミル、トロンメル、アトリクションミル等の混合粉碎機を使用できる。添加物として、粉碎用の溶媒に対して可溶性のものを使用した場合には、混合粉碎工程を行う時間は、粉末の解砕に必要な最小限の短時間で良い。また、ポリビニルアルコール等のバインダー成分を添加することができる。

【0034】この粉碎用溶剤を乾燥する工程は、スプレードライ法が好ましい。また、真空乾燥法を実施した後に、乾燥粉末をフルイに通してその粒度を調整することが好ましい。

【0035】粉末を成形する工程においては、円盤形状

の成形体を製造する場合には、金型プレス法を使用できる。成形圧力は、 $100\text{ kgf/cm}^2$ 以上とすることが好ましいが、保型が可能であれば、特に限定はされない。粉末の状態でホットプレスダイス中に充填することも可能である。

【0036】成形体中にバインダーを添加した場合には、焼成に先立って、酸化雰囲気中で $200^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ の温度で脱脂を行うことができる。

【0037】希土類元素を含有する添加剤を、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩の形で添加した場合には、焼成に先立って、粉末状態の原料または粉末の成形体について、脱硝、脱硫、脱炭酸処理することができる。こうした脱ガス工程は、脱脂工程と同様に、酸化雰囲気中で前記原料粉末または成形体を加熱することによって実施できるが、この際、発生する $\text{NO}_x$ ガス、 $\text{SO}_x$ ガス等による窯の損傷に留意する必要がある。

【0038】また、脱硝、脱硫、脱炭酸処理等の脱ガス工程を個別に実施することなく、焼成過程の間に脱ガスをも行わせることができる。

【0039】次いで成形体をホットプレス法によって焼成する。ホットプレス時の圧力は、 $50\text{ kgf/cm}^2$ 以上である必要があり、 $100\text{ kgf/cm}^2$ 以上が好ましい。この上限は特に限定されないが、モールド等の窯道具の損傷を防止するためには、実用上は $1000\text{ kgf/cm}^2$ 以下が好ましい。

【0040】圧力を上昇させる際には、最高圧力まで一気に上昇させることも可能である。しかし、昇温に従って段階的に圧力を上昇させることが、焼結体の寸法精度を向上させるために、特に好ましい。

【0041】円盤形状の成形体をホットプレス法によって焼成する際には、この成形体の外径よりも若干大きい内径を有するスリーブの中に成形体を収容することが好ましい。

【0042】温度上昇時に脱ガスが必要な場合には、室温 $\sim 1600^\circ\text{C}$ の間の温度範囲において、真空加熱を行うことによって、気体の発散を促進することが好ましい。

【0043】また、焼成時の最高温度まで、 $50^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以上、 $1500^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以下の昇温速度で温度を上昇させることが好ましい。最高温度は、 $1650^\circ\text{C}\sim 1850^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

【0044】ホットプレス法において、成形体または原料粉末とカーボン治具との間に窒化ホウ素を離型剤として塗布する方法が、現在提案されている。しかし、本発明においては、ホウ素が焼結体中に混入するおそれがあるので、この離型剤を使用しない方がよい。

【0045】本発明の焼結体中に金属を埋設することができ、特に不純物を嫌悪する環境下で使用される電極埋設品として特に好適に使用できる。こうした用途としては、例えば、セラミック静電チャック、セラミックスト

ーター、高周波電極装置を例示することができるが、特に静電チャックに対して、きわめて好適に使用することができる。

【0046】本発明の焼結体を、半導体ウエハーの吸着用の静電チャックとして使用すると、室温付近から $600^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $100^\circ\text{C}$ 付近から $500^\circ\text{C}$ の温度範囲で、静電チャックとしての吸着特性を著しく向上させることができ、かつ、電圧遮断直後に、電荷が十分な速さで消散するので、ウエハーを脱着する際の応答性も良い。

【0047】窒化アルミニウム基複合体中に埋設される金属部材は、面状の金属バルク材であることが好ましい。この際、金属埋設品が静電チャックである場合には、金属部材は、金属バルク材からなる面状の電極である。

【0048】金属部材は、窒化アルミニウム粉末と同時に焼成するので、高融点金属で形成することが好ましい。こうした高融点金属としては、タンタル、タングステン、モリブデン、白金、レニウム、ハフニウム及びこれらの合金を例示できる。半導体汚染防止の観点から、更に、タンタル、タングステン、モリブデン、白金及びこれらの合金が好ましい。

【0049】本発明を静電チャックに適用した場合には、静電チャック電極に対して高周波電源を接続し、この電極に対して直流電圧と同時に高周波電圧を供給することによって、この電極をプラズマ発生用電極としても使用することができる。

【0050】また、本発明の焼結体は、半導体ウエハーを設置するためのサセプター、ダミーウエハー、シャドーリング、高周波プラズマを発生させるためのチューブ、高周波プラズマを発生させるためのドーム、高周波透過窓、赤外線透過窓、半導体ウエハーを支持するためのリフトピン、シャワー板等の各半導体製造用装置の基体として、使用することができる。

【0051】また、本発明の焼結体を適用できる電子機能材料としては、誘導加熱用加熱源（ヒーター材料）を例示できる。即ち、本発明の焼結体は、高純度であり、プラズマに対する耐蝕性が高いことから、プラズマ雰囲気中で使用するための誘導加熱用加熱源として利用できる。

【0052】

【実施例】以下、更に具体的な実験結果について述べる。表1～表4に示す各実施例、比較例の各窒化アルミニウム焼結体を製造した。原料粉末としては、還元窒化法によって得られた窒化アルミニウム粉末を使用した。イットリウムの硝酸塩をイソプロピルアルコールに溶解させて添加剤溶液を製造し、この添加剤溶液を窒化アルミニウム原料粉末に対して、ボットミルを使用して混合した。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ に換算したイットリアの混合比率を、表1、3に示す。



【0053】この原料粉末を、 $200\text{ kgf/cm}^2$  の圧力で一軸加圧成形することによって、直径 $200\text{ mm}$  の円盤状成形体を作製した。この円盤状成形体をホットプレス型中に收容し、密封した。昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ で温度を上昇させ、この際、室温 $\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で減圧を行い、 $1000^\circ\text{C}$ に到達した後、窒素ガスを $2.5\text{ kgf/cm}^2$ で導入すると共に、圧力を $200\text{ kgf/cm}^2$ に段階的に上昇させた。焼成時の最高温度を、表1、表3に示すように変更し、各保持時間の間、各最高温度で保持した後、 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ の冷却速度で $1000^\circ\text{C}$ まで冷却した後、炉冷した。

【0054】こうして得られた各焼結体について、イットリウム含有量(Y含有量)、全酸素量(O含有量)、および全酸素量とY、Oに換算した酸素量との差を表2、表4に示す。

【0055】次に、各例の複合体について、下記の測定を行った。

(平均粒径) 電子顕微鏡写真を撮影し、観察された粒子の長軸長さの平均値を算出して求めた(表1、表3)。

(ESRスピン数(spin/mg)) ESRの共鳴条件式から、前述のようにして算出した(表1、表3)。

(g値) 前記のようにして測定した。

【0056】( $100^\circ\text{C}$ および $500^\circ\text{C}$ における各体積抵抗率)「JIS C 2141」に基づいた絶縁物の体積抵抗率測定法で測定した。各表には、略記法を使用して表示した。例えば、「 $3.6\text{ E}+13$ 」は「 $3.6 \times 10^{13}$ 」を示す。直径 $\phi 100\text{ mm}$ 、厚さ $0.8\text{ mm}$ の半円形状の試料を準備し、 $3.14\text{ cm}^2$ の面積で銀ペーストを塗布し、印加電界強度 $500\text{ V/mm}$ で測定した。

【0057】(カソードルミネッセンスの主要ピーク) 前述したようにカソードルミネッセンスを測定し、その主要ピークの位置を示した(表2、表4参照)。

(明度および色彩) 明度は、JIS Z 8721に規定する方法で測定した。色彩は目視観察による(表2、表4参照)。

【0058】

【表1】

	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加量 重量%	焼成時の 最高温度 ( $^\circ\text{C}$ )	最高温度保持 時間 時間	平均 粒径 $\mu\text{m}$	スピン数 spin /mg	g値	体積抵抗率( $\Omega \cdot \text{m}$ )	
							$100^\circ\text{C}$	$500^\circ\text{C}$
実施例 1	0.06	1750	4	2.2	$1.8\text{ E}+12$	2.0006	$3.6\text{ E}+13$	$2.1\text{ E}+8$
実施例 2	0.1	1700	4	2.1	$1.0\text{ E}+12$	2.0006	$6.0\text{ E}+13$	$2.5\text{ E}+8$
実施例 3	0.1	1700	8	2.7	$3.0\text{ E}+12$	2.0005	$1.8\text{ E}+13$	$1.1\text{ E}+8$
実施例 4	0.1	1750	4	2.4	$2.2\text{ E}+12$	2.0005	$2.1\text{ E}+13$	$1.2\text{ E}+8$
実施例 5	0.1	1800	1	2.7	$3.5\text{ E}+12$	2.0001	$7.8\text{ E}+12$	$2.7\text{ E}+7$
実施例 6	0.3	1700	4	2.3	$2.0\text{ E}+12$	2.0005	$2.4\text{ E}+13$	$3.0\text{ E}+8$
実施例 7	0.3	1800	1	2.8	$3.9\text{ E}+12$	2.0002	$7.0\text{ E}+12$	$2.1\text{ E}+7$
実施例 8	0.5	1700	4	2.6	$4.2\text{ E}+12$	2.0005	$1.0\text{ E}+13$	$2.2\text{ E}+8$
実施例 9	0.5	1800	1	2.9	$4.4\text{ E}+12$	2.0001	$5.8\text{ E}+12$	$2.3\text{ E}+7$

【0059】

【表2】

	金属不純 物量 ppm	Y含有量 重量%	O含有量 重量%	O含有量と Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算 O含有量との 差(重量%)	相対密度 (%)	明度 (色彩)	カソードルミネ ッセンス主要 ピーク (nm)
実施例 1	80	0.052	0.73	0.72	99.6	N4 黒	350-370
実施例 2	80	0.098	0.74	0.71	99.7	N4 黒	350-370
実施例 3	70	0.097	0.71	0.68	99.7	N4 黒	350-370
実施例 4	80	0.099	0.75	0.72	99.7	N4 黒	350-370
実施例 5	70	0.085	0.72	0.70	99.8	N4 黒	350-370
実施例 6	70	0.26	0.79	0.72	99.7	N4 黒	350-370
実施例 7	80	0.23	0.74	0.68	99.8	N4 黒	350-370
実施例 8	80	0.44	0.84	0.72	99.7	N4 黒	350-370
実施例 9	70	0.37	0.8	0.70	99.7	N4 黒	350-370

【0060】

【表3】

	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加量 重量%	焼成時の 最高温度 (°C)	最高温 度保持 時間 時間	平均 粒径 μm	スピ ン数 spin /mg	g値	体積抵抗率(Ω・m)	
							100°C	500°C
比較例 1	0	1750	4	2.3	7.0E+11	2.0005	7.8E+14	1.0E+8
比較例 2	0	1800	4	2.6	9.2E+11	2.0001	1.5E+14	8.5E+6
比較例 3	0	1850	4	3.8	5.8E+12	1.9979	5.2E+11	2.1E+6
比較例 4	0	1900	4	6.3	5.9E+12	1.9975	1.6E+10	1.1E+6
比較例 5	0.1	1850	5	6.0	1.9E+13	1.9976	1.1E+9	1E+6未満
比較例 6	0.1	1900	5	7.0	2.0E+13	1.9977	5.5E+7	1E+6未満
比較例 7	0.3	1900	5	7.0	2.3E+13	1.9975	1.8E+8	1E+6未満
比較例 8	1	1850	4	6.8	1.0E+13	1.998	3.8E+10	2.5E+6
比較例 9	3	1850	4	8.5	1.2E+12	1.9992	4.8E+11	8.5E+6
比較例 10	5	1950	5	10.0	6.0E+12	2.001	9.1E+10	1.5E+6

【0061】

【表4】

	金属不純物量 ppm	Y含有量 重量%	O含有量 重量%	O含有量と Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算 O含有量との 差(重量%)	相対密度 (%)	明度 (色彩)	カソードルミネ ッセンス主要 ピーク (nm)
比較例 1	80	0	0.73	0.73	99.0	N4 黒	350-370
比較例 2	70	0	0.72	0.72	99.2	N4 黒	350-370
比較例 3	70	0	0.72	0.72	99.5	N6 灰色	350-370
比較例 4	70	0	0.7	0.70	99.7	鉛色	350-370
比較例 5	80	0.063	0.64	0.62	99.7	鉛色	350-370
比較例 6	80	0.061	0.65	0.63	99.7	鉛色	350-370
比較例 7	80	0.19	0.68	0.63	99.7	鉛色	350-370
比較例 8	70	0.79	1	0.79	99.0	N5.5 灰	—
比較例 9	70	2.01	0.95	0.41	99.0	N6 灰色	600
比較例 10	90	0.11	0.25	0.22	98.5	鉛色	600

【0062】表3、表4の結果からわかるように、比較例1、2の場合には、イットリアを含有せず、平均粒径は3 $\mu$ m未満であって、スピンの数も10以下であった。このため100℃における体積抵抗率は高過ぎる。比較例3、4では、比較例1、2に比べて焼結温度を高くし、平均粒径を3.8 $\mu$ m以上と大きく粒成長させている。この場合にはスピン数も増大し、特に高温における体積抵抗率が顕著に小さくなる。

【0063】比較例5、6、7においては、いずれも、粒子の平均粒径が大きく、粒成長がかなり進行しており、またスピン数も大きくなっている。これらの材質は、100℃においてもきわめて低い体積抵抗率を示している特異な材料であるが、500℃以上の高温領域では体積抵抗率が顕著に低下する傾向がある。これらの例ではg値も低下していることも注目される。

【0064】比較例8、9、10においても、おそらくは主として粒成長の結果、特に高温領域において、体積抵抗率の低下が見られる。

【0065】これに対して、表1、表2の結果から分か

るように、イットリアの含有量、平均粒径およびスピン数が本発明の条件を満足する場合には、100℃-500℃における体積抵抗率が比較的狭い範囲におさまる。こうした材質は、比較例5-7に示したような材質系において、焼結の進行による粒成長が十分に進行しないうちに焼結を停止させた段階の焼結体であって、この結果、直線的な体積抵抗率という特異な物性が発現したものと考えられる。

【0066】なお、図1は、実施例4の焼結体について、カソードルミネッセンススペクトルを測定した結果を示すグラフである。

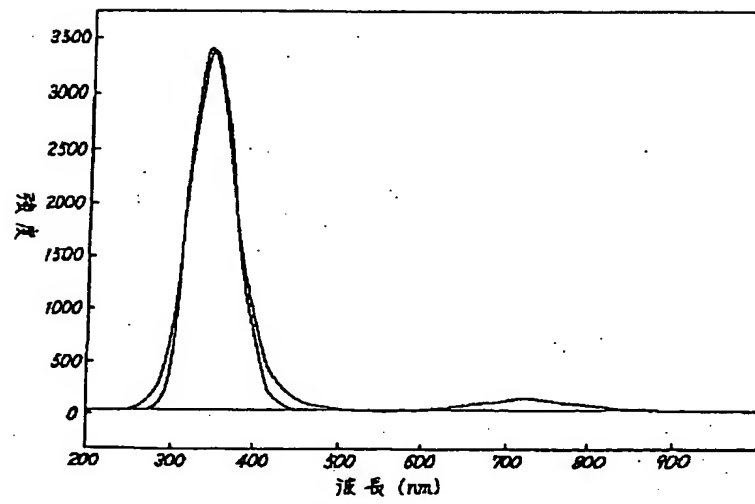
【0067】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明によれば、従来よりも広い温度範囲で体積抵抗率の変化が少ない新規な窒化アルミニウム焼結体を提供することに成功した。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例4の焼結体について、カソードルミネッセンススペクトルを測定した結果を示すグラフである。

【図1】



This report was submitted for the opposition for a given patent by NGK INSULATORS LTD against the Japanese patent application constituting a part of the present invention.

5       According to this opposition, Yuji Katsuda, the inventor of JP Kokai Hei-11-100270, carried out the same experiments as Examples 2,4 and 6 of the present invention to prepare the sample. And, he measured the content of each of elements contained in these samples and X-ray  
10 diffraction chart of these samples. This report shows the result of the experiment and the measurement.

Further, the translation of Examples of JP Kokai Sho 11-100270 is attached to the above publication.

## 化学分析結果報告書



研究開発本部 材料研究所  
平成 9年 6月 6日

( 研 → 依頼元 )

依頼者	勝田祐司 様	依頼書番号	00062863	承認	調査	担当
所属	構造研1G	受付年月日	1997-05-27	生川章	渡辺光	鈴木誉
T E L	052-872-8883	試料 返却	否			

報告書番号	00028063	試料数	14	負担先コード	75654
報告年月日	1997-06-06	成分数	45	請 番	
分析法	ICP NOD CS			負担ACコード	5
				振替金額(円)	316,500

## 分析結果

	00088594	00088595	00088596	00088597	00088598
	ALNB-W	ALNB-W	ALNB-W	ALNB-W	ALNB-W
	1 K2541	2 K1641	3 K1735	4 K2463	5 K2543
1 Y	990 ug/g	0.11 wt%	940 ug/g		
2 N	33.66 wt%	33.73 wt%	33.73 wt%	33.87 wt%	33.81 wt%
3 O	0.75 wt%	0.75 wt%	0.75 wt%	0.69 wt%	0.71 wt%
4 C	0.033 wt%	0.030 wt%	0.036 wt%	0.028 wt%	0.034 wt%

(備考)

## 化学分析結果報告書



R &amp; D センター中央研究所

平成 14 年 4 月 24 日

( 研 → 依頼元 )

依頼者	勝田祐司 様	依頼書番号	00075108	承認	調査	担当
所属	次世代 3G	受付年月日	2002-04-19	渡辺光	鷺見あ	講神元
T E L	052-872-7895	試料 返却	否			

報告書番号	00038116	試料数	3	負担先コード	75628
報告年月日	2002-04-24	成分数	3	請 番	
分析法	CS			負担ACコード	5
				振替金額(円)	21,000

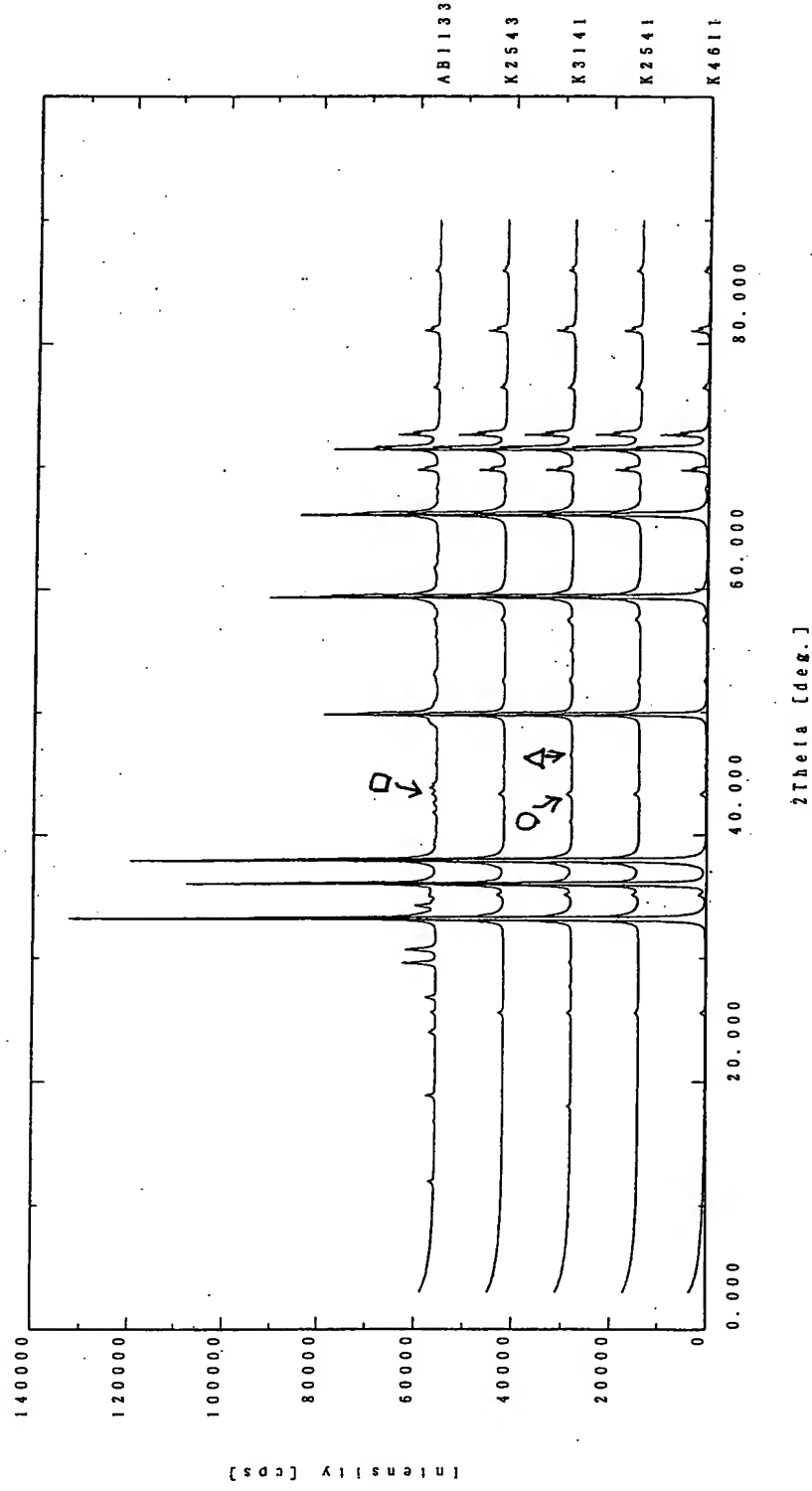
## 分析結果

				C	
1	00124449	ALNB-W	実施例2(0.1wt%Y2O3) ALN	0.042	wt%
2	00124450	ALNB-W	実施例6(0.3wt%Y2O3) ALN	0.035	wt%

(備考)

# Multi-Recording

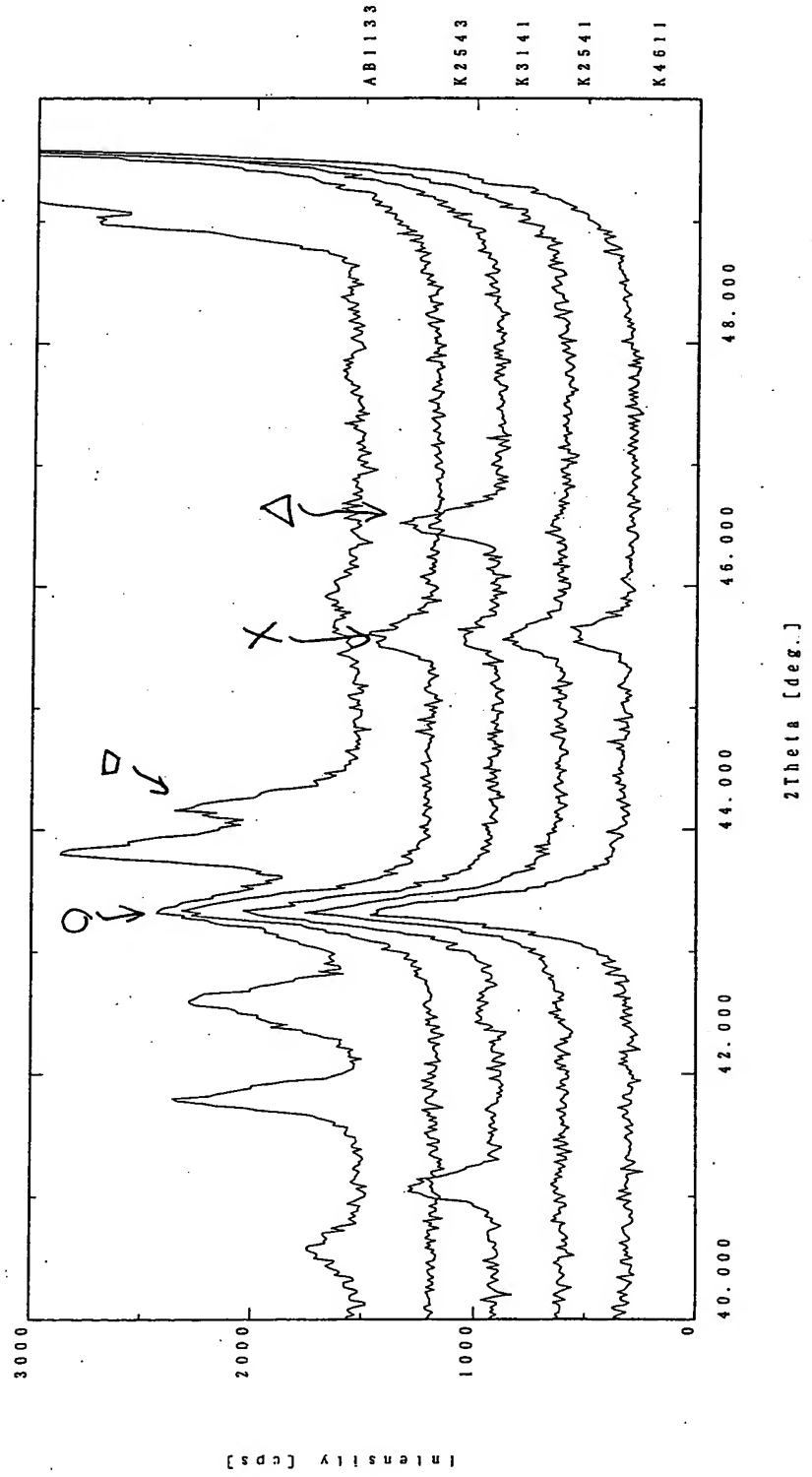
Sample	: K4611	X-ray	: Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA	Counter	: シンチレーションカウンタ
File	: K4611.1193	Gonio	: RINT2000広角ゴニオメータ		
Comment	: Ex. 2	Attachment	: ASC-6 S		
Date	: 22-Apr-02 23:21	Filter	: 使用しない		
Operator	: rint	I. Monochro	:	Scan mode	: CONTINUOUS
		C. Monochro	: 全自動モノクロメータ	Scan speed	: 2 deg./min.
		発散スリット	: "1deg."	Scan step	: 0.02 deg.
		散乱スリット	: "1deg."	Scan axis	: $2\theta/\theta$
		受光スリット	: "0.3mm"	Scan range	: 3. $\rightarrow$ 90 deg.
				Theta offset	: 0 deg.
				Sample rotation	: 0 deg.





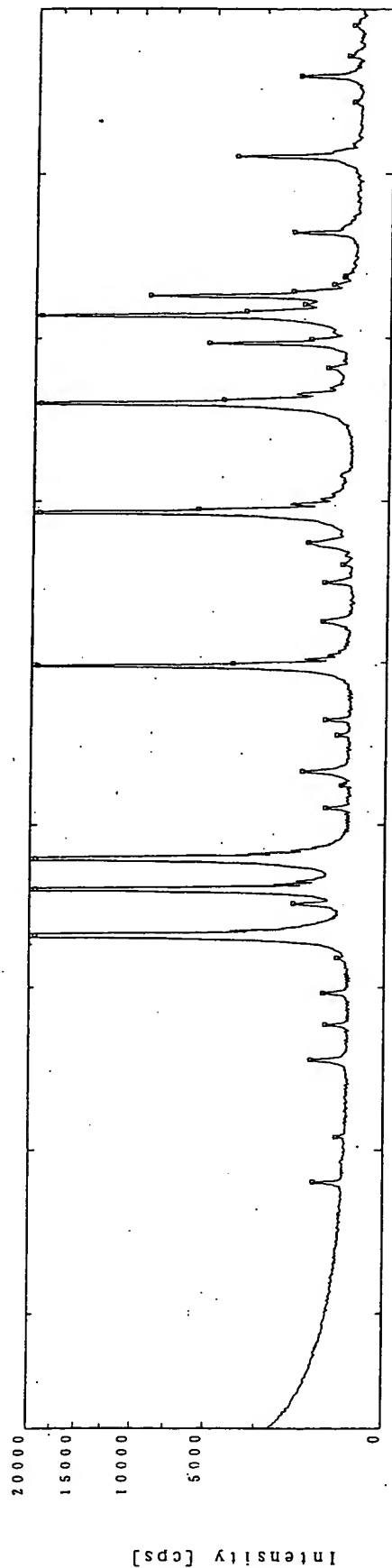
# Multi-Recording

Sample	: K4611	X-ray	: Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA	Counter	: シンチレーションカウンタ
File	: K4611.1193	Gonio	: RINT2000 広角ゴニオメータ		
Comment	: Ex. 2	Attachment	: ASC-6 S		
Date	: 22-Apr-02 23:21	Filter	: 使用しない		
Operator	: rint	I. Monochro	:		
		C. Monochro	: 全自動モノクロメータ		
		発散スリット	: "1deg."		
		散乱スリット	: "1deg."		
		受光スリット	: "0.3mm"		
		Scan mode	: CONTINUOUS		
		Scan speed	: 2 deg./min.		
		Scan step	: 0.02 deg.		
		Scan axis	: $2\theta / \theta$		
		Scan range	: $3 \rightarrow 90$ deg.		
		Theta offset	: 0 deg.		
		Sample rotation	: 0 deg.		



# Qualitative analysis (Verification)

Sample : K3141 File : K3141.1193 Date : 22-Apr-02 22:36 Operator : rint  
 Comment : Ex.6 Memo : Y203



Peak data

48-0686

Al5 O6 N  
 Aluminum Oxide Nitride

25-1133

Al N  
 Aluminum Nitride

10-0173

Al2 O3  
 Corundum, syn

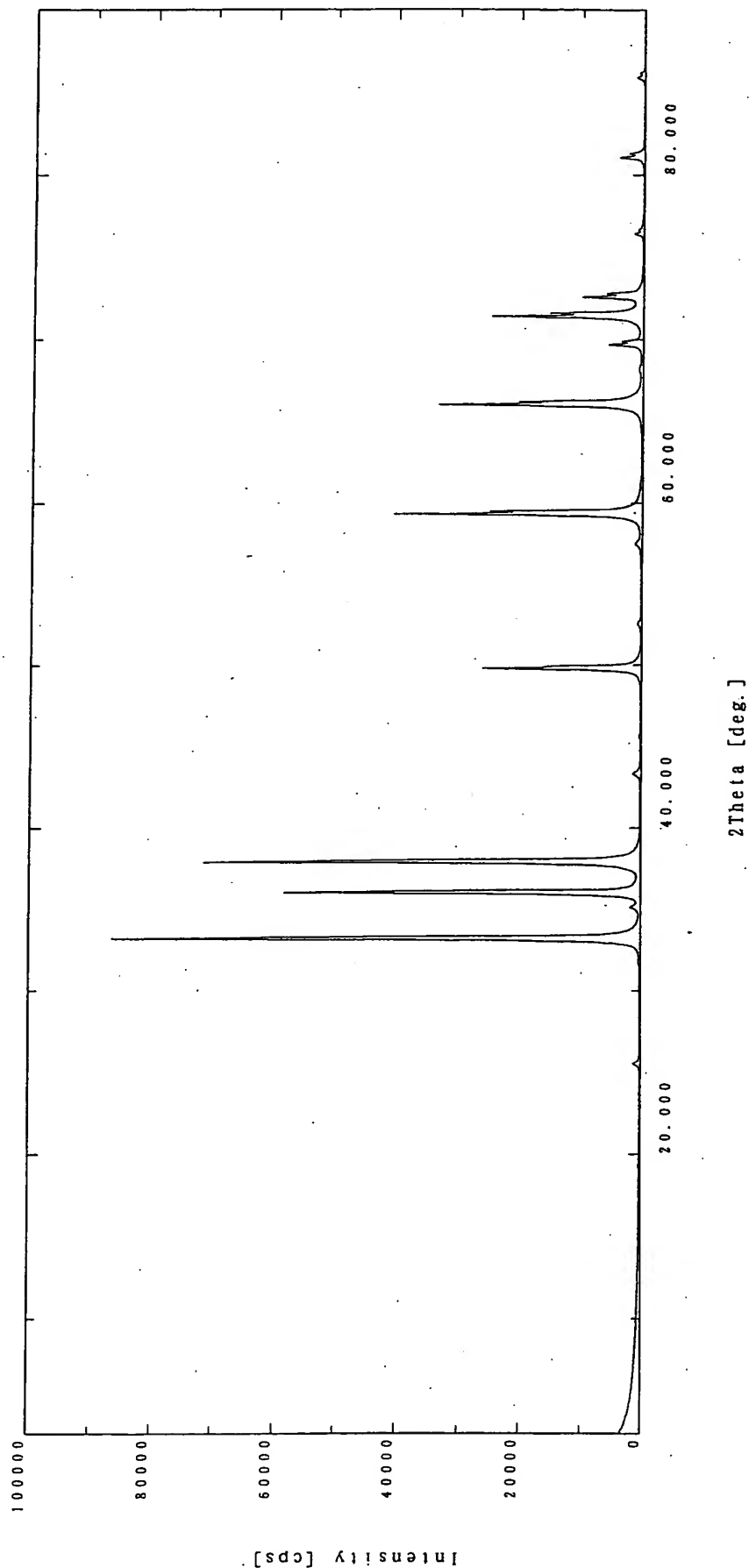
33-0040

Al5 Y3 O12  
 Aluminum Yttrium Oxide

# Raw data

Sample : K4611  
 File : K4611.1193  
 Comment : Ex. 2  
 Date : 22-Apr-02 23:21  
 Operator : rint  
 X-ray : Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA  
 Gonio : RINT2000 広角ゴニオメータ  
 Attachment : ASC-6 S  
 Filter : 使用しない  
 I. Monochro :  
 C. Monochro : 全自動モノクロメータ  
 発散スリット: "1deg."  
 散乱スリット: "1deg."  
 受光スリット: "0.3mm"  
 Scan mode : CONTINUOUS  
 Scan speed : 2.000 deg./min.  
 Scan step : 0.020 deg.  
 Scan axis :  $2\theta / \theta$   
 Scan range : 3.000  $\rightarrow$  90.000 deg.  
 Theta offset: 0.000 deg.  
 Sample rotation: 0.000 deg.

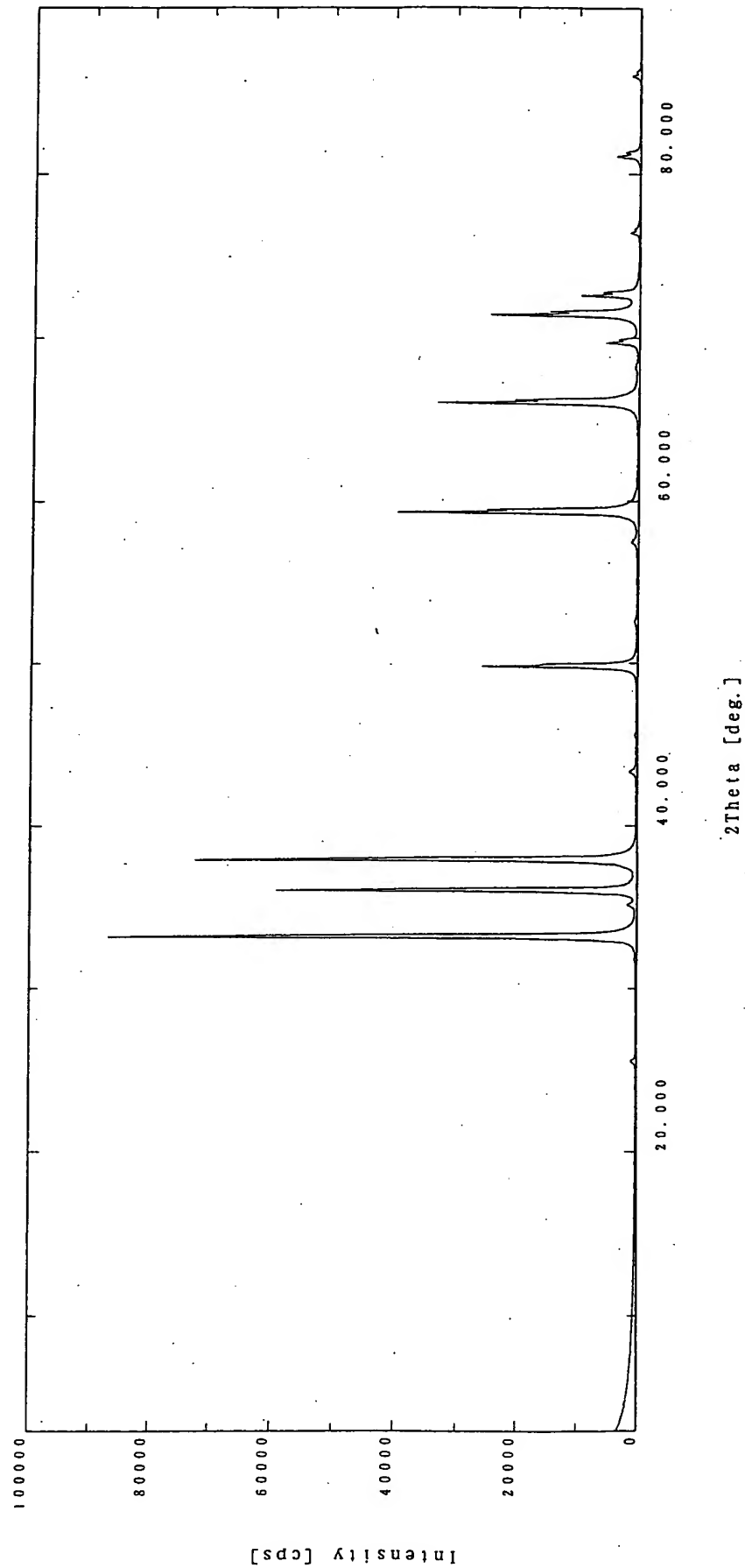
Memo : Y203



# Raw data

Sample	: K2541	X-ray	: Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA	Counter	: シンチレーションカウンタ
File	: K2541.1193	Gonio	: R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ		
Comment	: Ex. 4	Attachment	: A S C - 6 S		
Date	: 22-Apr-02 21:08	Filter	: 使用しない		
Operator	: rint	I. Monochro	:	Scan mode	: CONTINUOUS
		C. Monochro	: 全自動モノクロメータ	Scan speed	: 2.000 deg./min.
		発散スリット	: "1deg."	Scan step	: 0.020 deg.
		散乱スリット	: "1deg."	Scan axis	: $2\theta / \theta$
		受光スリット	: "0.3mm"	Scan range	: 3.000 $\rightarrow$ 90.000 deg.
				Theta offset	: 0.000 deg.
				Sample rotation	: 0.000 deg.

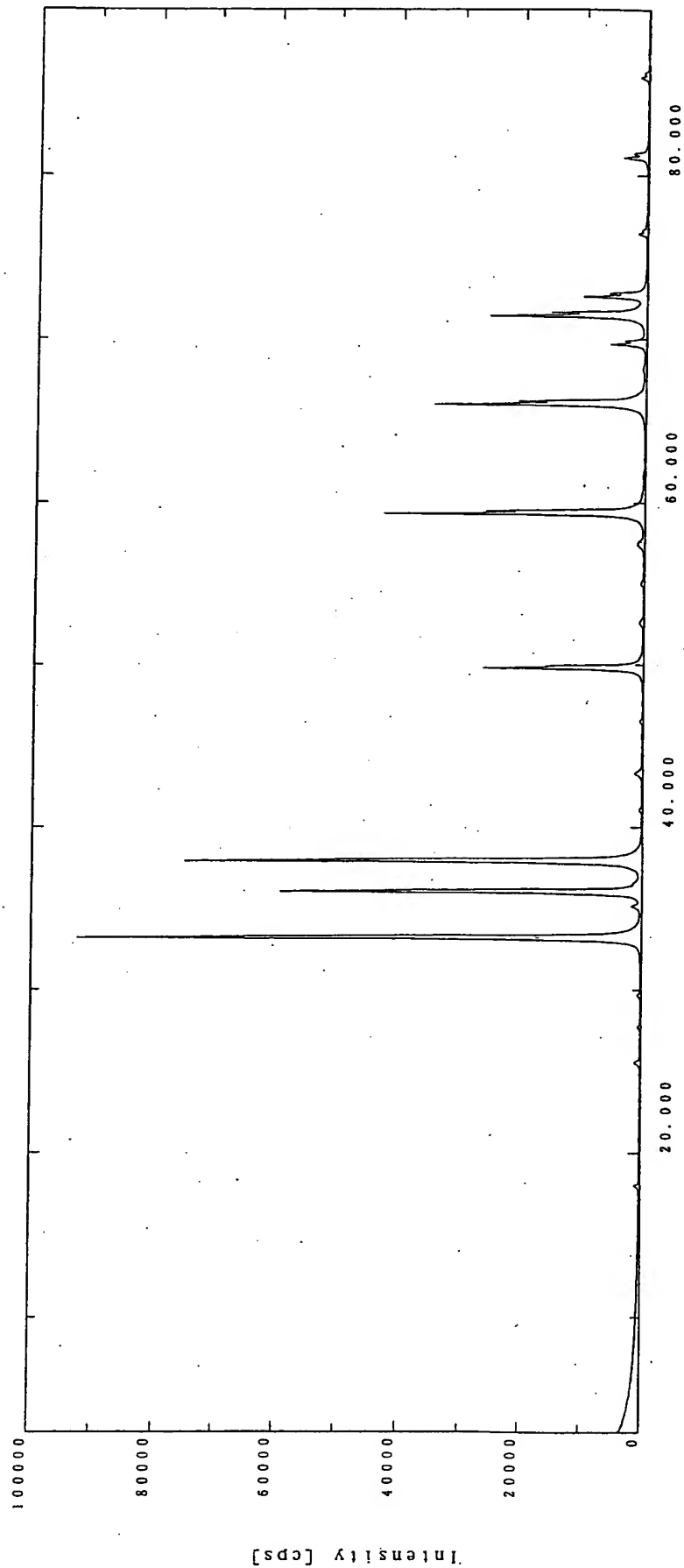
Memo : Y203



# Raw data

Sample : K3141  
 File : K3141.1193  
 Comment : Ex. 6  
 Date : 22-Apr-02 22:36  
 Operator : rint  
 X-ray : Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA  
 Goni : RINT2000 広角ゴニオメータ  
 Attachment : ASC-6 S  
 Filter : 使用しない  
 I. Monochro :  
 C. Monochro : 全自動モノクロメータ  
 発散スリット: "1deg."  
 散乱スリット: "1deg."  
 受光スリット: "0.3mm"  
 Scan mode : CONTINUOUS  
 Scan speed : 2.000 deg./min.  
 Scan step : 0.020 deg.  
 Scan axis : 2  $\theta$  /  $\theta$   
 Scan range : 3.000  $\rightarrow$  90.000 deg.  
 Theta offset: 0.000 deg.  
 Sample rotation: 0.000 deg.

Memo : Y203



2Theta [deg.]

# Raw data

Sample : K2543  
File : K2543.1193  
Comment : Co.Ex.1  
Date : 22-Apr-02 21:52  
Operator : rint

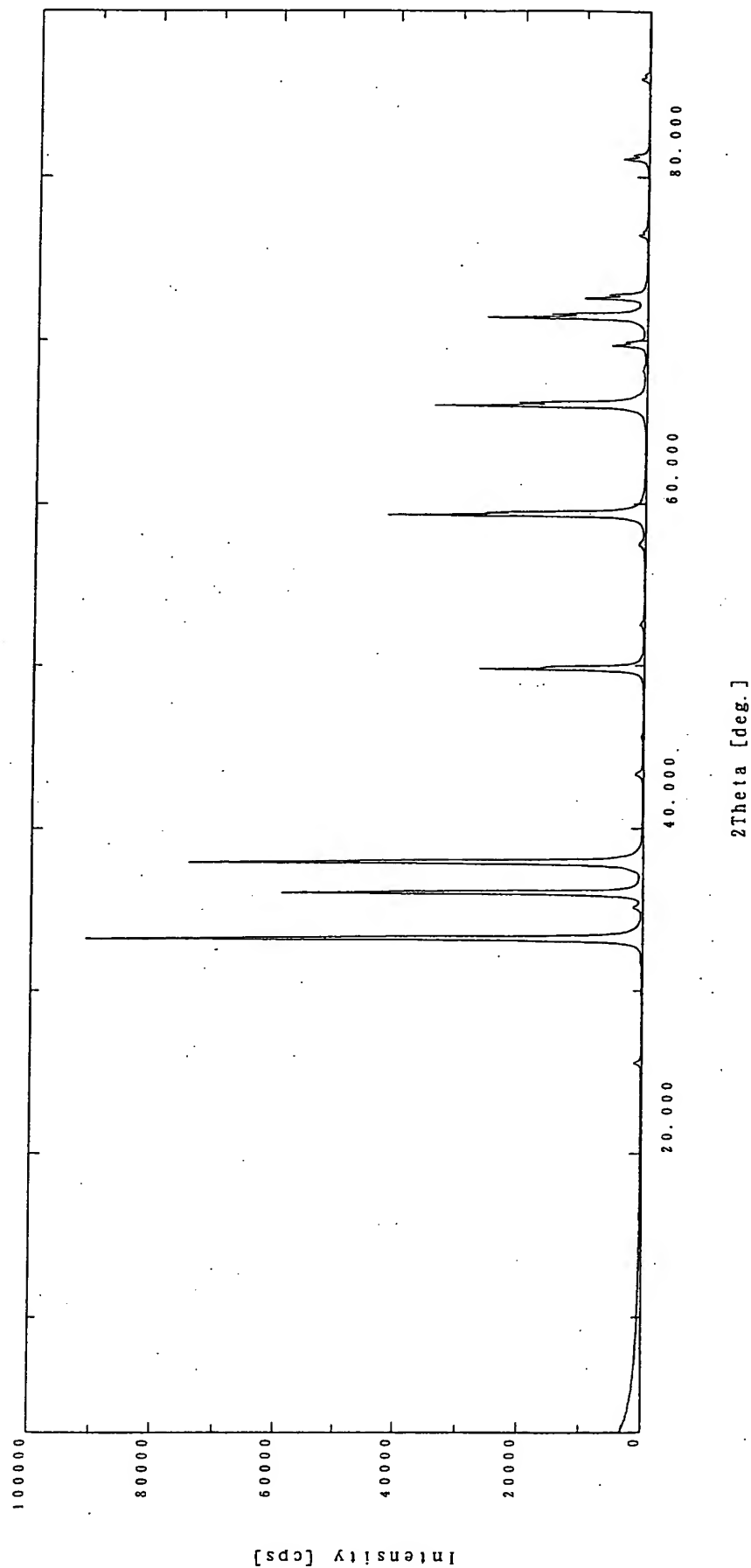
X-ray : Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA  
Gonio : RINT2000 広角ゴニオメータ  
Attachment : ASC-6 S  
Filter : 使用しない

I. Monochro :  
C. Monochro : 全自動モノクロメータ  
発散スリット: "1deg."  
散乱スリット: "1deg."  
受光スリット: "0.3mm"

Counter : シンチレーションカウンタ

Scan mode : CONTINUOUS  
Scan speed : 2.000 deg./min.  
Scan step : 0.020 deg.  
Scan axis :  $2\theta / \theta$   
Scan range : 3.000  $\rightarrow$  90.000 deg.  
Theta offset: 0.000 deg.  
Sample rotation: 0.000 deg.

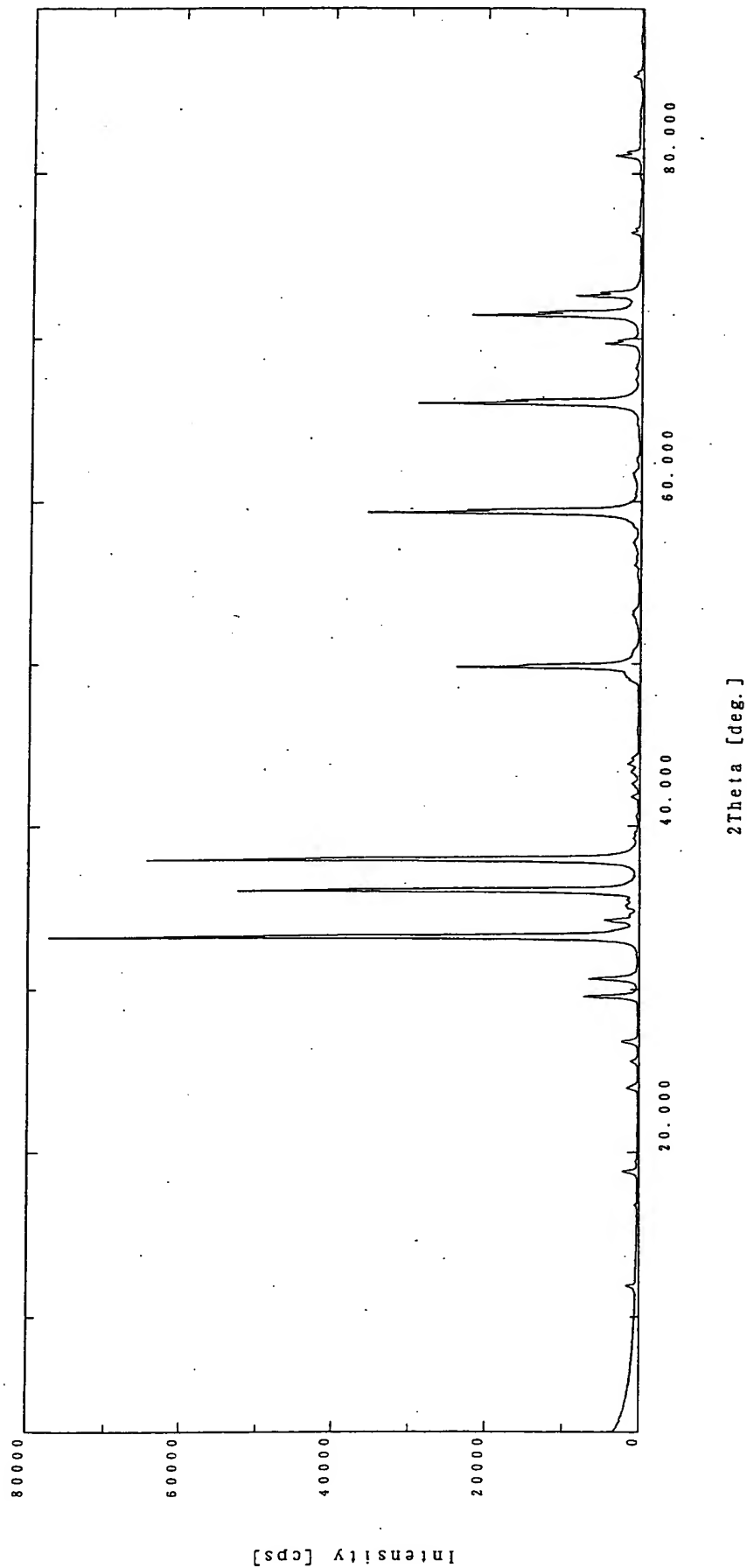
Memo :



# Raw data

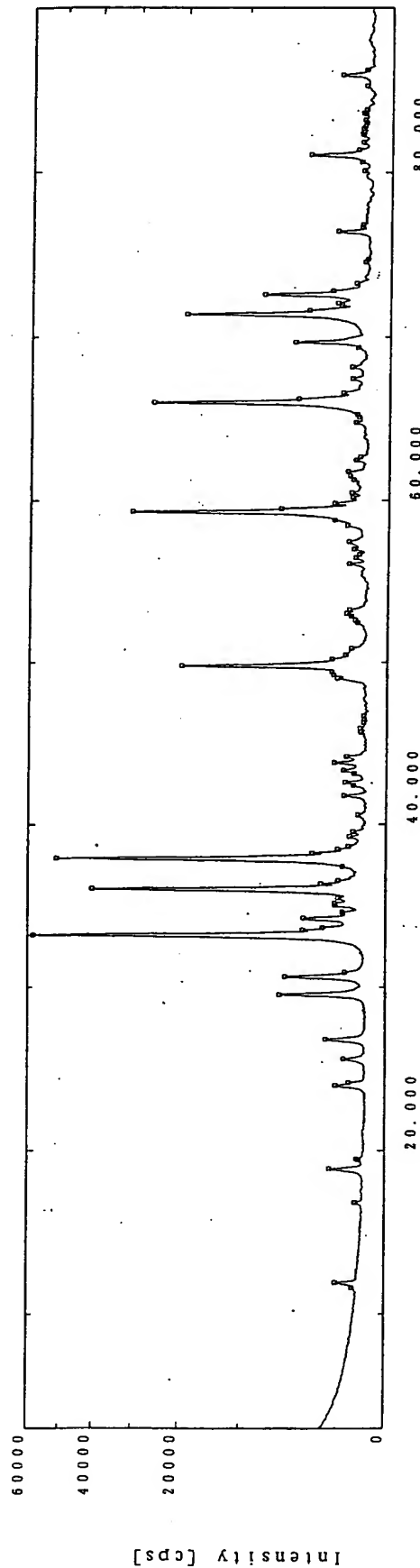
Sample : AB1133 X-ray : Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA Counter : シンチレーションカウンタ  
 File : AB1133.1193 Gonio : RINT2000 広角ゴニオメータ  
 Comment : Ex. 51 Attachment : ASC-6 S  
 Date : 22-Apr-02 20:23 Filter : 使用しない  
 Operator : rint I. Monochro :  
 C. Monochro : 全自動モノクロメータ  
 発散スリット: "1deg."  
 散乱スリット: "1deg."  
 受光スリット: "0.3mm"  
 Scan mode : CONTINUOUS  
 Scan speed : 2.000 deg./min.  
 Scan step : 0.020 deg.  
 Scan axis : 2  $\theta$  /  $\theta$   
 Scan range : 3.000  $\rightarrow$  90.000 deg.  
 Theta offset: 0.000 deg.  
 Sample rotation: 0.000 deg.

Memo : Y203



# Qualitative analysis (Verification)

Sample : AB1133 File : AB1133.1193 Date : 22-Apr-02 20:23 Operator : rint  
 Comment : Ex.51 Memo : Y203



Peak data

25-1133

Al N  
 Aluminum Nitride

34-0368

Al2 Y4 O9  
 Aluminum Yttrium Oxide